

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302331  
 (43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.CI. C08F216/06  
 C08K 3/18  
 C08L 29/04  
 // (C08F216/06  
 C08F220:58 )  
 (C08F216/06  
 C08F230:08 )

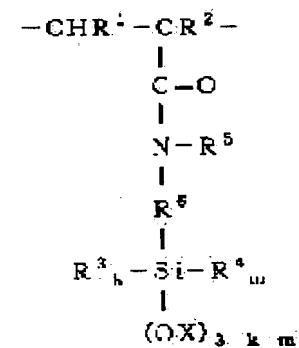
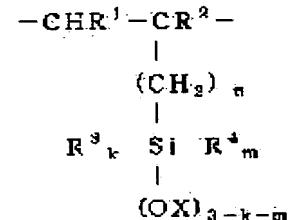
(21)Application number : 10-108834 (71)Applicant : KURARAY CO LTD  
 (22)Date of filing : 20.04.1998 (72)Inventor : FUJIWARA NAOKI  
 KUSUFUJI TAKESHI

## (54) WATER-RESISTANT COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition with high water resistance even in the case of being subjected to drying/heat treatment at relatively low temperatures, and having no problem such as the viscosity stability of its aqueous solution, by including a vinyl alcohol-based polymer containing silicon atoms in the molecule and a zirconium compound in specified proportions.

SOLUTION: This water-resistant composition comprises (A) a vinyl alcohol-based polymer containing silicon atoms in the molecule and (B) a zirconium compound (e.g. zirconium sulfate) in the weight ratio A/B of (99.99:0.01) to (80:20), wherein the component A is pref. a polymer having respective structural units of formula I [R1 to R3 are each H or a 1-8C hydrocarbon group; R4 is a 1-40C (substituted) alkoxy or a (substituted) acyloxy; (n) is 0-4; (k) is 0-2; (m) is 0-3, wherein (k+m)≤3; X is a monovalent metal or H] and formula II (R5 is H or a 1-8C hydrocarbon group; R6 is a 1-5C alkylene or a bivalent organic residue with the carbon atom chain interrupted by oxygen or nitrogen atom).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302331

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 08 F 216/06  
 C 08 K 3/18  
 C 08 L 29/04  
 // (C 08 F 216/06  
 220: 58)

識別記号

F I  
 C 08 F 216/06  
 C 08 K 3/18  
 C 08 L 29/04

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-108834

(22)出願日 平成10年(1998)4月20日

(71)出願人 000001085  
 株式会社クラレ  
 岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 藤原 直樹  
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
 レ内  
 (72)発明者 楠藤 健  
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
 レ内

(54)【発明の名称】 耐水性組成物

(57)【要約】

【課題】 組成物の水溶液を室温で乾燥したり、室温で熱処理する場合であっても著しく耐水性に優れる組成物を提供する。

【解決手段】 分子中に珪素を含有するビニルアルコール系重合体 (A) ならびにジルコニウム化合物 (B) からなり、成分 (A) と成分 (B) の重量配合比率 (A) / (B) が 99.99 / 0.01 ~ 80 / 20 である耐水性組成物。

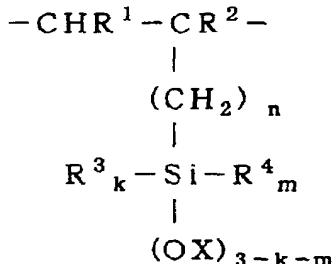
1

## 【特許請求の範囲】

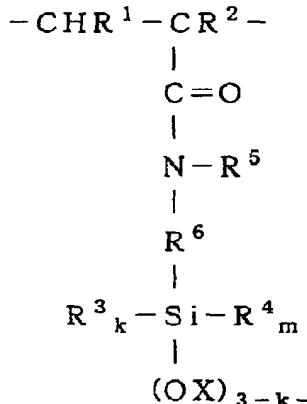
【請求項1】 分子中に珪素を含有するビニルアルコール系重合体（A）ならびにジルコニウム化合物（B）からなり、成分（A）と成分（B）の重量配合比率（A）／（B）が99.99／0.01～80／20である耐水性組成物。

【請求項2】 分子中に珪素を含有するビニルアルコール系重合体（A）が下記の化1または化2の構造単位を有するビニルアルコール系重合体（A）である請求項1記載の耐水性組成物。

## 【化1】



## 【化2】



（ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>は水素原子または炭素数8以下の炭化水素基を表し、R<sup>4</sup>は炭素数1～40のアルコキシル基またはアシロキシル基を表し、R<sup>6</sup>は炭素数5以下のアルキレン基または連鎖炭素原子が酸素もしくは窒素で中断された2価の有機残基を表し、nは0～4の整数を表し、kは0～2の整数およびmは0～3の整数であってk+mは3以下であることを表し、Xは1価の金属または水素原子を表す。）

【請求項3】 分子中に珪素を含有するビニルアルコール系重合体（A）が分子中に珪素を含有する構造単位を0.01～5モル%含有し且つエチレン単位1～20モル%を含有するビニルアルコール系重合体である請求項1記載の耐水性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定のビニルアルコ

2

ール系重合体からなる耐水性に優れた組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来よりビニルアルコール系重合体（以下、ビニルアルコール系重合体をPVAと略記することがある。）は各種ペインダー、接着剤あるいは表面処理剤として広く使用されており、造膜性および強度において他の水溶性樹脂の追随を許さぬ優れた性能を有することが知られている。しかしながら、PVAは水溶性であるため、耐水性、特に低温で乾燥する場合には耐水性が低いという欠点があり、従来よりこの欠点を改良するために種々の方法が検討されてきた。例えば、PVAをグリオキザール、グルタルアルデヒドあるいはジアルデヒドデンプン、水溶性エポキシ化合物、メチロール化合物等で架橋させる方法が知られている。しかしながら、この方法でPVAを十分耐水化するためには100℃以上、特に120℃以上の高温で長時間熱処理することが必要である。また、低温乾燥で耐水化するためには、例えばpH2以下のような強酸性条件を用いることも知られているが、この場合にはPVA水溶液の粘度安定性が悪く使用中にゲル化する等の問題点があり、耐水性も不十分であるという欠点を有している。さらに、カルボン酸含有PVAをポリアミドエピクロルヒドリン樹脂で架橋させる方法、アセトアセチル基含有PVAをグリオキザール等の多価アルデヒド化合物で架橋させる方法等も知られているが、これらの方でも、耐水性が不十分であり、PVA水溶液の粘度安定性が悪い等の問題点を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、室温から50℃程度の低温で乾燥あるいは熱処理する場合にも、冷水のみならず温水に対しても著しく耐水性に優れ、水溶液の粘度安定性等の問題点のない耐水性組成物を提供することにある。

## 【0004】

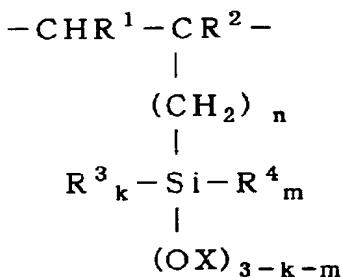
【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、分子中に珪素を含有するビニルアルコール系重合体（A）ならびにジルコニウム化合物（B）からなり、成分（A）と成分（B）の重量配合比率（A）／（B）が99.99／0.01～80／20である耐水性組成物を見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の分子中に珪素を含有するビニルアルコール系重合体（A）の中でも、下記の化3または化4の構造単位を有するビニルアルコール系重合体（A）が好ましい。

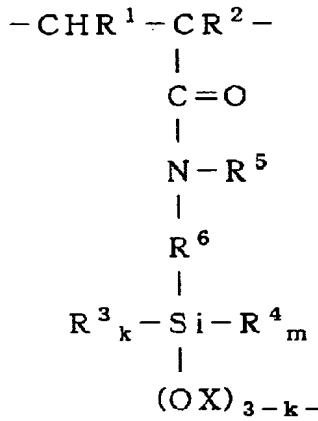
## 【0006】

## 【化3】



【0007】

【化4】



【0008】上記の化3および化4において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^6$ は水素原子または炭素数8以下の炭化水素基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～40のアルコキシル基またはアシロキシル基（ここで、アルコキシル基、アシロキシル基は酸素を含有する置換基を有していてよい。）を表し、 $\text{R}^5$ は炭素数5以下のアルキレン基または連鎖炭素原子が酸素もしくは窒素で中断された2価の有機残基を表し、 $n$ は0～4の整数を表し、 $k$ は0～2の整数および $m$ は0～3の整数であって $k+m$ は3以下であることを表し、 $\text{X}$ は1価の金属または水素原子を表す。

【0009】本発明のPVA (A) は、上記の化3または化4の構造単位に変換しうるオレフィン性不飽和単量体とビニルエステルとの共重合体をけん化することにより得られる。また、本発明のPVA (A) は、その原料である変性ビニルエステル系重合体中のアルコキシラン基がけん化反応時に加水分解されてシラノール基またはその塩基に変換されていても差し支えない。また、本発明のPVA (A) は、珪素を含有する構造単位が重合体の分子中にランダムに、導入されているものほかに、重合体の分子末端に導入されているものでもよい。

【0010】本発明のPVA (A) として特に好ましいものとしては、分子中に珪素を含有する共にさらにエチレン単位を含有するPVAが好ましい。エチレン単位の含有量としては、1～20モル%が適当であり、1.5～18モル%が好ましく、2～15モル%が特に好まし

い。エチレン単位の含有量が1モル%未満の場合にはエチレン変性の効果が低く、エチレン単位の含有量が20モル%より大の場合には水溶性が低下する。さらに好ましくは、分子中に珪素を含有する構造単位を0.01～5モル%含有し且つエチレン単位1～20モル%を含有するビニルアルコール系重合体が特に好ましい。

【0011】前記の化3に変換しうるオレフィン性不飽和単量体の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリスー（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメチルアセトキシシラン、ビニルメチルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジメチルアセトキシシラン、ビニルメチルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシオクチロキシシラン、ビニルトリオクチロキシシラン、ビニルメトキシジオクチロキシシラン、ビニルメトキシジラウリロキシシラン、ビニルジメトキシラウリロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシランなどが挙げられる。

【0012】前記の化4に変換しうるオレフィン性不飽和単量体の具体例としては、3-（メタ）アクリルアミド-プロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリルアミド-プロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリルアミド-プロピルトリ（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルエチルトリメトキシシラン、N-（2-（メタ）アクリルアミド-エチル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリルアミド-プロピルトリアセトキシシラン、2-（メタ）アクリルアミド-エチルトリメトキシシラン、1-（メタ）アクリルアミド-メチルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリルアミド-プロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリルアミド-プロピルジメチルメトキシシラン、3-（N-メチル-（メタ）アクリルアミド）-プロピルトリメトキシシラン、3-（（メタ）アクリルアミド-メトキシ）-3-ハイドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（（メタ）アクリルアミド-メトキシ）-プロピルトリメトキシシラン、ジメチル-3-（メタ）アクリルアミド-プロピル-3-（トリメトキシシリル）-プロピルアンモニウムクロライド、ジメチル-2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロピル-3-（トリメトキシシリル）-プロピルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0013】また、本発明において使用される前記の化3または化4の構造単位を有するビニルアルコール系重

合体（A）は、前記の化3または化4に変換しうるオレフィン性不飽和単量体とビニルエステルとの共重合体をけん化することにより得られる。共重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法を採用することができる。その中でも、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常採用される。また、高重合度のものを得る場合には、乳化重合法が採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、例えば、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、-30～150°Cの範囲が適当である。

【0014】上述の方法で用いるビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、一般的には酢酸ビニルが用いられる。

【0015】上記の方法により得られる変性ポリビニルエステル系重合体は、前記の化3または化4の構造単位に変換しうるオレフィン性不飽和単量体とビニルエステル以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合してもよい。このエチレン性不飽和単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸などの不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類；アクリラミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリラミド、N, N-ジメチルアクリラミド、2-アクリラミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリラミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩などのアクリラミド類；メタクリラミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリラミド、N, N-ジメチルメタクリラミド、2-メタクリラミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリラミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩などのメタクリラミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル類；炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデ

ン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル-(3-アクリラミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基含有の $\alpha$ -オレフィン等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体単位の含有量としては、20モル%以下が好ましい。

【0016】本発明において使用されるPVA(A)中の珪素を含有する構成単位の含有量は、0.01～5モル%が好ましく、0.05～3.5モル%がさらに好ましく、0.1～2.5モル%が特に好ましい。珪素を含有する構成単位の含有量が0.01モル%より少ない場合には本発明の効果が低く、一方、含有量が5モル%より大きい場合には水溶性が低下する。PVA(A)の粘度平均重合度(以下、重合度と略記する。)およびけん化度は目的に応じて適宜選択され、特に制限はない。しかしながら、重合度としては通常50～10000、好ましくは100～7000、より好ましくは100～5000の範囲から選ばれる。また、けん化度としては50モル%以上、好ましくは70モル%以上である。けん化度が50モル%より低い場合には水溶性が低下する。

【0017】本発明において使用されるPVA(A)を水に溶解するには、通常PVA(A)を水に分散後、場合によっては水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加し、攪拌しながら加温することによって均一な水溶液を得ることができる。

【0018】本発明の耐水性組成物を構成するジルコニウム化合物(B)としては、酸塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、珪酸ジルコニウムなどが挙げられる。これらのジルコニウム化合物のなかでも水溶性のものが好ましく、塩素を持たないものがさらに好ましい。具体的には硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムが挙げられる。これらのジルコニウム化合物は必ずしも単独で使用する必要はなく、必要に応じて2種以上混合して用いることができる。

【0019】本発明の耐水性組成物において、PVA(A)とジルコニウム化合物(B)との重量配合比率[(A)/(B)]は、99.99/0.01～80/20であり、好ましくは99.97/0.03～88/12であり、さらに好ましくは99.95/0.05～92/8である。(A)/(B)が99.99/0.01を超える場合には耐水化効果が低下し、一方、(A)/(B)が80/20未満の場合には耐水性組成物水溶液の粘度安定性および強度が低下する。

【0020】本発明の耐水性組成物は、成分(A)および成分(B)の他に、用途に応じて、溶媒、各種添加剤、他の水溶性樹脂あるいは高分子水性分散体等を含有

させることができる。溶媒としては、水が好ましく用いられるが、これに各種アルコール、ケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を併用して用いることができる。添加剤としては、各種消泡剤、各種分散剤、ノニオン性あるいはアニオン性界面活性剤、シランカップリング剤、pH調節剤あるいは炭酸カルシウム、クレー、タルク、小麦粉などの充填剤等が挙げられる。水溶性樹脂としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはその共重合体、ポリアクリルアミド等の(メタ)アクリル系重合体、ポリビニルピロリドンまたはその共重合体、カルボキシル基含有変性PVA、硫酸基含有変性PVA、スルホン酸基含有変性PVA、リン酸基含有変性PVA、4級アンモニウム塩基含有変性PVA等のPVA誘導体、及び一般のPVA等が挙げられる。高分子水性分散体としては、アクリル重合体及び共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ビニルエステル系重合体及び共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体等の水性分散体が挙げられる。

【0021】本発明の組成物は低温での造膜性、皮膜強度あるいは耐水性を生かして、無機物あるいは有機物用接着剤あるいはペイント、塗料用ビヒクル、無機質材料あるいは有機質材料の処理剤、たとえば表面コート剤とりわけ高温で熱処理のできない感熱紙のオーバーコート剤として有効に使用される。また、顔料分散などの分散剤、架橋性エマルジョンの重合安定剤、ゼラチンブレンドあるいは感光性樹脂等の画像形成材料、菌体固定ゲルあるいは酵素固定ゲル等のハイドロゲル用基材、さらには、従来水溶性樹脂が使用されていた用途にも広範に使用できる。さらに、フィルム、シート、繊維などの成形物にも使用できる。さらに、従来水溶性樹脂が使用されていた用途にも広範に使用できる。

【0022】本発明の組成物は水あるいは前述の有機溶媒を含む水に溶解あるいは分散し、好ましくは水性分散体として用いられる。本発明の組成物は成分(A)と成分(B)を混合して用いてもよいし、成分(A)に成分(B)を後から添加するという方法を用いてもよい。

### 【0023】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例中で特に断りのない限り、「%」および「部」はそれぞれ「重量%」および「重量部」を意味する。

【0024】シート状物の膨潤度、溶出率はそれぞれ次式で求めた。

$$\text{膨潤度(倍)} = (W_1 - W_2) / W_2$$

$$\text{溶出率(%)} = (W_3 - W_2) / W_3 \times 100$$

上記の式において、記号は下記の意味を有する。

W<sub>1</sub>：膨潤後の試料の重量

W<sub>2</sub>：膨潤後さらに乾燥した後の試料重量

W<sub>3</sub>：膨潤前の試料重量

### 【0025】合成例1 シリル基とエチレン単位を有するPVAの合成例

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた100L加圧反応槽に酢酸ビニル56kg、メタノール5.8kgおよびビニルトリメトキシシラン121gを仕込み、60℃に昇温した後、30分間窒素バーリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が7.0kg/cm<sup>2</sup>になるようにエチレンを導入仕込みした。開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)をメタノールに溶解した濃度2.8g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバーリングを行って窒素置換した。上記の反応槽内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液50mLを注入し、重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を7.0kg/cm<sup>2</sup>に、重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を170mL/hrで連続添加した。6時間後に重合率が40%に達したところで冷却して重合を停止した。反応槽を解放して脱エチレンしたあと窒素ガスをバーリングして脱エチレンを行った。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去し、ホリ酢酸ヒニル(以下、PVAcと略記する。)のメタノール溶液とした。20%に調整した該溶液にモル比(NaOHのモル数/ホリ酢酸ヒニル中の酢酸ヒニル単位のモル数)0.5のNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化した。得られたPVA(PVA-1)のけん化度は98.4モル%であった。

【0026】重合後、未反応酢酸ビニルモノマー除去して得られたPVAcのメタノール溶液をn-ヘキサンに沈殿、アセトンで溶解する再沈精製を3回行った後、60℃で減圧乾燥して精製PVAcを得た。該PVAcのアルカリ消費量を測定して求めたエチレン変性量は6.5モル%であった。上記のPVAcのメタノール溶液をアルカリモル比0.2でけん化した後、メタノールソックスレーを3日間実施し、次いで乾燥して精製PVAを得た。常法のJIS K6726に準じて、該PVAの平均重合度を測定したところ1480であった。また該PVAについて<sup>1</sup>H-NMRからビニルトリメトキシシランの含有量を測定したところ0.26モル%であった。

### 【0027】実施例1

ビニルトリメトキシシランと酢酸ビニルとの共重合体をけん化してシリル基をビニルシラン単位として0.25モル%含有し、酢酸ビニル単位のけん化度98.4モル%、重合度1650の分子内にシリル基を含むPVAを得た。このPVAを水に溶解し、PVAの7%水溶液を作成した。このPVA水溶液100部に、ジルコゾールZC-2(第一稀元素化学工業(株)製)を酸化ジルコニア換算で濃度0.17%の水溶液41.4部を加えて、耐水性組成物の5%水溶液を作成した。この溶液を

9

流延し、20°Cで乾燥してシート状物を得た。得られたシート状物を水中(20°C)および温水(60°C)に24時間浸漬した後、膨潤度および溶出率を測定した。シート状物の水中膨潤度は6.1倍、温水中膨潤度は6.0倍であり、しっかりとした皮膜状態を維持していた。結果を表1に示す。

【0028】比較例1

実施例1で用いた変性PVAに代えて、重合度1700、けん化度98.5モル%の無変性PVAを用いる以外は、実施例1と同様にしてシート状物を得た。このシート状物は、水に浸漬したところ溶解した。

【0029】実施例2

10

実施例1で用いた変性PVAおよびジルコゾールZC-2に代えて、合成例1で得たエチレン単位をさらに含有するシリル基変性PVAおよび炭酸ジルコニウムアンモニウムを用いる以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0030】実施例3～5、比較例2～6

実施例1で用いた変性PVAおよびジルコゾールZC-2に代えて、表1に示すPVAおよびジルコニウム化合物を用いる以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

珪素含有量 <sup>1)</sup> (モル%)	成分(A)		成分(B)		配合割合 (A)/(B)		耐水性 <sup>2)</sup>		
	変性量 (モル%)	重合度 (モル%)	けん化度 (モル%)	膨潤度 (倍)	溶出率 (%)	20°C水中		60°C温水中	
						膨潤度 (倍)	溶出率 (%)	(倍)	(%)
実施例1	0.25	—	1650	98.4	ジ'ヒ'・MC-2	99.0/1.0	6.1	8.4	6.0
実施例2	0.26	6.5	1480	98.3	炭酸ジ'・ヒ'・MC-2	99.5/0.5	2.9	0.9	2.7
実施例3	0.58 <sup>3)</sup>	11.0	350	96.9	酢酸ジ'・ヒ'・MC-2	98.0/2.0	3.4	5.0	3.2
実施例4	0.15 <sup>4)</sup>	6.5	980	99.1	硝酸ジ'・ヒ'・MC-2	95.0/5.0	2.6	1.1	2.3
実施例5	1.42 <sup>5)</sup>	—	1750	88.4	ジ'ヒ'・MC-2	89.0/11.0	5.7	6.2	5.2
比較例1	—	—	1750	98.5	ジ'ヒ'・MC-2	99.0/1.0	溶解	100	溶解
比較例2	0.25	—	1650	98.4	—	100/0	24.1	40.2	溶解
比較例3	0.25	—	1650	98.4	ジ'ヒ'・MC-2	99.99/0.009	23.0	38.8	>70
比較例4	0.26	6.5	1480	98.3	炭酸ジ'・ヒ'・MC-2	79.0/21.0	組成物水溶液がゲル化し、 流延が不可能	—	—
比較例5	0.26	6.5	1480	98.3	—	100/0	11.2	20.3	>70
比較例6	1.42 <sup>5)</sup>	—	1750	88.4	—	100/0	溶解	100	溶解

【0032】表1の脚注を下記に示す。

1)前記一般式の化1または化2の構造単位に由来するオレフィン性不飽和単量体変性量

2)20°Cで流延乾燥したフィルムの耐水性

3)ジ'メチル-3-メタクリルアミド<sup>6)</sup> ロヒド<sup>7)</sup> ル-3-トリメト明の組成物は、室温での乾燥処理する場合であっても著しく耐水性に優れるものが得られる。

4)ヒドロトリイソブチロホキシラン 0.15モル%共重合

5)ヒドロトリメチルシメトキシシラン 1.42モル%共重合

【0033】

【発明の効果】上記の実施例から明らかなように、本發明の組成物は、室温での乾燥処理する場合であっても著しく耐水性に優れるものが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
(C 0 8 F 216/06  
230:08)

識別記号

F I